

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-083818
(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.CI. H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 08-236160 (71)Applicant : HITACHI LTD
(22)Date of filing : 06.09.1996 (72)Inventor : YOSHIKAWA MASANORI
IGAWA MICHIKO
YAMAUCHI SHIYUUKO
ANDO HISASHI
MURANAKA TADASHI
DOSONO TOSHINORI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having excellent fast discharge characteristic and also high capacity by using a composite material of a graphite-type carbon material or an amorphous-type carbon material as a conductive agent for a cathode active material.

SOLUTION: As a material to be compounded with graphite or amorphous carbon, a mix produced by adding a binder and a cathode active material to metals, oxides, nitrides, carbides, borides, or silicides is applied and pressed. Consequently, a cathode in which electron conductivity with little anisotropy and high electron conductivity in the thickness direction in the electrode can be obtained. As a result, a battery having stable characteristic against the consumption at high current at the time of starting of a portable appliance or at the time of starting of an electric automobile can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-83818

(43)公開日 平成10年(1998)3月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	4/62		H 01 M	4/62
	4/02			4/02
	4/58			4/58
	10/40			10/40

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平8-236160	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成8年(1996)9月6日	(72)発明者	▲吉▼川 正則 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	井川 享子 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	山内 修子 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】携帯用機器の起動時あるいは電気自動車の発車時等の大電流の消費に対して安定した特性の電池が得られない。

【解決手段】金属、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物あるいはケイ化物の化合物と黒鉛あるいは非晶質炭素との複合材料を正極活性物質の導電剤に用い電極内部の電子伝導性を向上させ、放電時のレート特性を改善する。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-298121
(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.CI. H01M 4/62
H01M 4/48
H01M 10/40

(21)Application number : 07-101261 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 25.04.1995 (72)Inventor : KAGAWA OKIMASA
MAEKAWA YUKIO

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous secondary battery constituted of a positive electrode active material, a negative electrode material, and a nonaqueous electrolyte containing light metal salt, having a high discharge potential and a high capacity, and excellent in safety and charge/discharge cycle characteristics by adding a specific material as a conductive agent for a positive electrode and/or a negative electrode mixture.

CONSTITUTION: One or more carbon/ceramic composite materials preferably constituted of carbon and one or more of a carbide, a boride, an oxide, and an nitride are contained in a conductive agent for a positive electrode and/or negative electrode mixture. A carbide of one or more of Si, Co, Zr, W, Ge, Ta, Ti, Fe, Nb, Ni, V, Hf, and Mo; a boride of one or more of Si, Zr, W, Ta, Ti, Nb, La, and Mo; an oxide of one or more of Al, Si, Mg, and Zr; and a nitride of one or more of Si, Co, Zr, W, Ge, Ta, Ti, Fe, Nb, Ni, V, Hf, Mn, Sn, In, Ga, and Mo are preferably used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-298121

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	4/62		H 01 M	4/62
	4/48			4/48
	10/40			10/40

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全11頁)

(21)出願番号	特願平7-101261	(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成7年(1995)4月25日	(72)発明者	香川 興勝 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(72)発明者	前川 幸雄 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【目的】 高い放電動作電圧、大きな放電容量、良好な充放電サイクル特性(室温、40°C)を有する非水二次電池を提供する。

【構成】 正極活物質と負極材料と軽金属塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に関し、正極及び/又は負極合剤の導電剤として少なくとも一種の炭素/セラミック複合材料を含む非水二次電池。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池において、金属酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物あるいはケイ化物の中から選択された少なくとも1種の化合物と黒鉛系炭素材あるいは非晶質炭素材との複合材料を上記正極における正極活性物質の導電剤に用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】請求項1において、上記正極活性物質がLi₁NiO₂, Li₁CoO₂, Li₁Mn₂O₄, Li₁Ni_{1-x}Me_xO₂, Li₁Co_{1-x}Me_xO₂あるいはLi₁Mn_{2-x}Me_xO₄ (Me:遷移金属または3B元素)の中から選択された少なくとも1種の化合物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項3】請求項1において、上記金属がTa, Ti, ZrあるいはAlの中から選択された少なくとも1種の金属で構成されているリチウム二次電池。

【請求項4】請求項1において、上記酸化物がCr₂O₃, Fe₂O₃, Ir₂O₃, MoO₃, NbO₃, Nb₂O₅, OsO₃, PtO₂, ReO₃, ReO₄, RhO₃, RuO₂, Ti₂O₃, WO₃, W₂O₈, V₂O₃, V₂O₅, V₂O₆, V₂O₇, V₂O₁₁, V₂O₁₃, V₂O₁₅あるいはV₂O₁₃の中から選択された少なくとも1種の酸化物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項5】請求項1において、上記窒化物がBN, NbN, Ta₂N, TiN, VNあるいはZrNの中から選択された少なくとも1種の窒化物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項6】請求項1において、上記炭化物がB₄C, HfC, MoC, NbC, SiC, TaC, TiC, VC, WCあるいはZrCの中から選択された少なくとも1種の炭化物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項7】請求項1において、上記ホウ化物がCr₂B₆, HfB₆, MoB, NbB, TaB, TiB,あるいはZrB₆の中から選択された少なくとも1種のホウ化物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項8】請求項1において、上記ケイ化物がMoSi₂, NbSi₂, TaSi₂, TiSi₂, VSi₂あるいはWSi₂の中から選択された少なくとも1種のケイ化物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項9】請求項1において、上記負極が、主として非晶質炭素、黒鉛系炭素、金属担持非晶質炭素あるいは金属担持黒鉛系炭素の中から選択された少なくとも1種の材料で構成されているリチウム二次電池。

【請求項10】請求項1に記載の上記電池を電源として用いた携帯用情報通信端末機器、携帯用ビデオおよびパソコン。

【請求項11】請求項1に記載の上記電池を電源として用いた家庭用電化製品。

【請求項12】請求項1に記載の上記電池を電源として

10

2

用いた電力用電力貯蔵システム。

【請求項13】請求項1に記載の電池を電源として用いた電気自動車。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】情報化社会の発達に伴ってパソコン、携帯電話等の普及が、今後益々増大することが予想されるが、これに伴い携帯用機器の電源である電池の高エネルギー密度化、高容量化が益々要求されている。非水電解液を用いたリチウム二次電池は電池電圧が高く高エネルギー密度であるため、開発が盛んであり、実用化された電池も一部ある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の電池は電極の導電剤に黒鉛(特公平5-52026号公報)あるいは非晶質炭素系のカーボンブラック(特公平6-26124号公報)が用いられている。しかし、パソコン、携帯電話、携帯用ビデオ機器等の電源として電池を搭載するには出力密度の高い電池が必要である。すなわち、これら機器の起動時には大電流が消費されるため、急速放電に耐える電池性能が要求される。また大型電池においても、例えば電気自動車などでは発進時には極めて大きな出力が必要であり、良好な急速放電性能が要求される。黒鉛あるいは非晶質炭素を用いた場合、十分な放電特性が得られない。例えば、放電レートを0.25C(4時間率)から2C(30分率)に上げると放電容量は20~30%程度低下する。このように放電レートを上げると、それに伴いサイクル特性も低下し、満足できる電池寿命が得られなくなる。このような放電特性を左右する要因は、正極の電極内の電子伝導性が最も支配的であると考えられる。電極内の電子伝導性の向上を図るには導電剤である黒鉛あるいは非晶質炭素の量を増加させればよいが、その場合、電極に占める導電剤の割合が大きくなるため、電池の重要な特性の一つである体積エネルギー密度が低下する。すなわち、高い体積エネルギー密度を保ちながら、電極内の電子伝導性を向上させることができることが、実用的な電池を開発する上で重要である。

【0004】本発明の目的は、急速放電特性が良好でしかも高容量であるリチウム二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上述した課題を解決するには、従来からの黒鉛あるいは非晶質炭素以外の導電剤の開発が不可欠である。黒鉛は結晶構造が層状であり、その構造を反映して電子伝導機構が二次元的である。すなわち、a b面内の電子伝導性は良好であるが面間の電子伝導性は極めて低く、電子伝導の異方性が大きい。黒

50

鉛、正極活物質、結着剤とからなる合剤を集電体のアルミニウム箔あるいはステンレス箔に塗布、プレスした場合、黒鉛粉末が鱗片状であるため、電子伝導性の高いa-b面が箔と平行に配向しやすく、電極内の厚み方向の電子伝導性が低下しやすくなる傾向がある。このため、高いレートで充放電を行った場合、十分な充放電特性が得られない。一方、非晶質炭素は比表面積が極めて大きく活物質との接触面積を大きくできる導電剤として優れた点を有しており、電子伝導性の異方性も黒鉛に比較すると小さい利点がある。しかし、黒鉛よりも電子伝導性が低い欠点がある。

【0006】このような黒鉛あるいは非晶質炭素の欠点を改良するために、種々検討した結果、電子伝導性を有しており、しかもその電子伝導性の異方性が小さい材料と黒鉛あるいは非晶質炭素との複合材料を導電材に用いることにより顕著な放電特性の向上が認められた。黒鉛あるいは非晶質炭素と複合化する材料は、金属、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物あるいはケイ化物といった材料が好適である。これらの複合化した材料に結着剤および正極活物質を加えた合剤を、塗布、プレスすることにより、黒鉛を用いた場合とは異なり、電極内の電子伝導性の異方性が小さく、また、電極内の厚み方向の電子伝導性の高い正極を得ることができる。また、非晶質炭素よりも電子伝導性が高い材料を用いて複合化させた場合、比表面積が大きい非晶質炭素の特徴を生かしながら電極内の電子伝導性を高めることができる。

【0007】本発明の複合化に用いられる金属はTa、Ti、ZrあるいはAlが、酸化物はCr₂O₃、Fe₂O₃、IrO₂、MoO₃、NbO₅、Nb₂O₅、OsO₄、PtO₂、ReO₃、Re₂O₇、Rh₂O₇、RuO₂、Ti₃O₅、WO₃、W₂O₉、V₂O₅、V₂O₃、V₂O₄、V₃O₈、V₆O₁₃、V₆O₁₅、あるいはV₆O₁₇が、窒化物はBN、NbN、Ta₂N、Ti₃N、VNあるいはZrNが、炭化物はB₄C、HfC、MoC、NbC、SiC、TaC、TiC、VC、WCあるいはZrCが、ホウ化物はCr₂B₆、HfB₆、MoB、NbB、TaB、Ti₂B₃あるいはZrB₂が、ケイ化物はMoSi₂、NbSi₂、TaSi₂、TiSi₂、VSi₂、あるいはWSi₂が好適である。これらの化合物と黒鉛系炭素材あるいは非晶質系炭素材と複合化した材料を導電剤に用い、これに結着剤および正極活物質を加えて混練した正極合剤をアルミニウム箔あるいはステンレス箔に塗布、プレスすることにより正極を構成することができる。正極活物質はLiNiO₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNi_{1-x}Me_xO₂、LiCo_{1-x}Me_xO₂あるいはLiMn_{2-x}Me_xO₄ (Me:遷移金属または3B元素の中から少なくとも1種)等のリチウム含有遷移金属酸化物より少なくとも1種以上選ばれた化合物を用いることができる。

【0008】一方、負極は非晶質系炭素材、黒鉛系炭素

材、金属担持非晶質系炭素材あるいは金属担持黒鉛系炭素材が好適であり、これらの材料のいずれを用いても本発明の目的は達成される。

【0009】さらに、電解質は、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アーブチロラクトン、ジメチルスルホオキシド、アセトニトリル、ニトロメタン、キ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシエタン、ジオキソラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノンおよびこれらのハロゲン化物等より少なくとも1種選ばれた非水溶媒に、例えばLiClO₄、LiAlCl₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆、LiSbF₆、LiB₁₀C₁₀、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiCl、LB₂、LiI、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム等より少なくとも1種選ばれたリチウム塩を溶解させた有機電解液あるいはリチウムイオンの伝導性を有する固体電解質あるいはゲル状電解質あるいは溶融塩等一般に炭素系材料、リチウム金属、あるいはリチウム合金を負極活物質として用いた電池で使用される既知の電解質を用いることができる。また、電池の構成上の必要性に応じて微孔性セパレータを用いても本発明の効果はなんら損なわれない。

【0010】本発明の電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックブレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステム等の機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、コードコンディショナ、医療機器、電気自動車、ゴルフカート、電動カート等の電源として使用することができる。また、これら民生用の他にも大型電力貯蔵用システム、軍需用、宇宙用にも使用可能である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げ、本発明を説

明する。

【0012】(実施例1) 正極の導電剤として、黒鉛と次の6種類の化合物、Al, CrO₂, TiN, B₄C, MoB, TiSi₂とを複合化した材料を用いた。黒鉛と複合化する化合物とを重量比1:4に秤量し、遊星ボールミルで回転数250 rpm、アルゴン雰囲気下で15時間処理し、複合化した。この複合導電剤(6重量%)と正極活物質LiCoO₂(8.7重量%)および結着剤のポリフッ化ビニリデン(7重量%)をらいかい機で30分間混練し正極合剤とした。この合剤を厚さ20 μmのアルミニウム箔の両面に塗布し正極とした。負極には、黒鉛(9.3重量%)と結着剤のポリフッ化ビニリデン(7重量%)をらいかい機で30分混練した合剤を厚さ30 μm銅箔に両面塗布したものを用いた。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後1*

10

表 1

	複合導電剤	放電レートC(%)				
		0.25C	0.5C	1C	2C	3C
実施例1	Al/黒鉛	100	99	99	96	90
	CrO ₂ /黒鉛	100	98	98	95	90
	TiN/黒鉛	100	99	98	96	89
	B ₄ C/黒鉛	100	99	98	94	89
	MoB/黒鉛	100	99	99	95	88
	TiSi ₂ /黒鉛	100	98	98	94	89
比較例1	黒鉛	100	95	90	78	68

【0014】(比較例1) 導電剤の黒鉛(6重量%)と正極活物質LiCoO₂(8.7重量%)および結着剤のポリフッ化ビニリデン(7重量%)をらいかい機で30分混練し正極合剤とした。導電剤に黒鉛を用いた以外、すなわち、負極、電解液等の電池構成および電池作製方法は実施例1と同様である。製作した電池のレート特性試験結果を実施例1の結果と共に表1に示す。実施例1の複合導電剤を用いた場合は3Cの放電レートでも90%程度の容量を保持しているが、黒鉛単独の導電剤を用いた場合は2Cの放電レートですでに80%程度と容量保※

※持率は低下している。

【0015】(実施例2) 正極の導電剤として、黒鉛と次の6種類の化合物、Ti, NbO, VN, SiC, Cr₂O₃, MoSi₂とを複合化した材料を用いた。正極活物質にはLiMn₂O₄を、負極活物質には非晶質炭素を各々用いた。その他電池構成材料、電池作製方法は実施例1と同じである。レート特性の結果を表2に示す。

【表2】

表 2

	複合導電剤	放電レートC(%)				
		0.25C	0.5C	1C	2C	3C
実施例2	Ti/黒鉛	100	98	97	94	88
	NbO/黒鉛	100	98	98	94	87
	VN/黒鉛	100	99	98	95	89
	SiC/黒鉛	100	99	98	94	89
	Cr ₂ O ₃ /黒鉛	100	98	99	98	90
	MoSi ₂ /黒鉛	100	99	98	94	89
比較例2	黒鉛	100	94	88	77	66

【0017】(比較例2) 正極導電剤に黒鉛を用いた以外は実施例2と同様に電池を作製した。レート特性の結果を実施例2と共に表2に示す。実施例2の複合導電剤

50 を用いた場合は3Cの放電レートでも90%程度の容量を保持しているが、黒鉛単独の導電剤を用いた場合、容量保持率は2Cの放電レートで80%弱、3Cの放電レ

ートで70%弱と低下している。

【0018】(実施例3)正極の導電剤として、非晶質炭素と次の6種類の化合物、 Zr , MoO_3 , ZrN , TiC , ZrB_2 , VSi_2 とを複合化した材料を用いた。正極活物質には $LiNi_{0.5}Co_{0.2}O_2$ を、負極活物質には Ag 担持黒鉛を各々用いた。その他電池構成材料、電池作製方法は実施例1と同じである。レート特性の結果を表3に示す。

【0019】

【表3】

表 3

	複合導電剤	放電レートC (%)				
		0.25C	0.5C	1C	2C	3C
実施例3	Zr /非晶質炭素	100	100	99	96	91
	MoO_3 /非晶質炭素	100	99	99	95	90
	ZrN /非晶質炭素	100	99	98	96	92
	TiC /非晶質炭素	100	100	98	95	90
	ZrB_2 /非晶質炭素	100	99	99	95	90
	VSi_2 /非晶質炭素	100	100	99	96	91
比較例3	非晶質炭素	100	97	93	82	71

【0020】(比較例3)正極導電剤に非晶質炭素を用いた以外は実施例3と同様に電池を作製した。レート特性の結果を実施例3と共に表3に示す。実施例3の複合導電剤を用いた場合は3Cの放電レートでも90%強の容量を保持しているが、非晶質炭素単独の導電剤を用いた場合、容量保持率は2Cの放電レートで80%強、3Cの放電レートで70%強と低下している。

【0021】(実施例4)正極の導電剤として、非晶質炭素と次の6種類の化合物、 Al , WO_3 , ZrN , WC , TiB_2 , WSi_2 とを複合化した材料を用いた。正極活物質には $LiMn_{0.5}Co_{0.2}O_2$ を、負極活物質には Ag 担持非晶質炭素を各々用いた。その他電池構成材料、電池作製方法は実施例1と同じである。レート特性の結果を表4に示す。

※極活物質には $LiMn_{0.5}Co_{0.2}O_2$ を、負極活物質には Ag 担持非晶質炭素を各々用いた。その他電池構成材料、電池作製方法は実施例1と同じである。レート特性の結果を表4に示す。

【0022】(比較例4)正極導電剤に非晶質炭素を用いた以外は実施例4と同様に電池を作製した。レート特性の結果を実施例4と共に表4に示す。

【0023】

【表4】

表 4

	複合導電剤	放電レートC (%)				
		0.25C	0.5C	1C	2C	3C
実施例4	Al /非晶質炭素	100	99	98	95	90
	WO_3 /非晶質炭素	100	100	99	96	91
	NbN /非晶質炭素	100	89	99	95	91
	WC /非晶質炭素	100	99	98	95	90
	TiB_2 /非晶質炭素	100	100	99	96	92
	WSi_2 /非晶質炭素	100	100	99	95	90
比較例4	非晶質炭素	100	96	91	83	70

【0024】実施例4の複合導電剤を用いた場合は3Cの放電レートでも90%強の容量を保持しているが、非晶質炭素単独の導電剤を用いた場合、容量保持率は2Cの放電レートで80%強、3Cの放電レートで70%と低下している。

★【0025】

【発明の効果】本発明によりレート特性の良好な電池が得られ、これにより、携帯機器の起動時あるいは電気自動車の発車時等の大電流の消費に対して安定した特性が得られる。

★ 得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 寿

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 堂園 利徳

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質と負極材料と軽金属塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に関し、正極及び/又は負極合剤の導電剤として少なくとも一種の炭素/セラミックス複合材料を含むことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該炭素/セラミックス複合材料が、炭素と少なくとも一種の炭化物、ほう化物、酸化物、窒化物からなる複合材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該炭素/セラミックス複合材料が、炭素と少なくとも一種のケイ素、コバルト、ジルコニウム、タングステン、ゲルマニウム、タンタル、チタン、鉄、ニオブ、ニッケル、バナジウム、ハフニウム及びモリブデンの炭化物からなる複合材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項4】 該炭素/セラミックス複合材料が、炭素と少なくとも一種のケイ素、ジルコニウム、タングステン、タンタル、チタン、ニオブ、ランタン及びモリブデンのほう化物からなる複合材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項5】 該炭素/セラミックス複合材料が、炭素と少なくとも一種のアルミニウム、ケイ素、マグネシウム及びジルコニウムの酸化物からなる複合材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項6】 該炭素/セラミックス複合材料が、炭素と少なくとも一種のケイ素、コバルト、ジルコニウム、タングステン、ゲルマニウム、タンタル、チタン、鉄、ニオブ、ニッケル、バナジウム、ハフニウム、マンガン、錫、インジウム、ガリウム及びモリブデンの窒化物からなる複合材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項7】 該負極材料が、 $M_Z \cdot p G_O \cdot q X$ (ここで、 M_Z はリチウムイオンの吸蔵放出にかかる周期律表第13～15族の半金属元素、遷移金属の単独あるいはそれらの組合せからなる酸化物又はカルコゲナイトであり、 G_O は安定な非晶質にするためのいわゆる非晶質網目形成剤、網目修飾剤であり、 X はハロゲンである。 p はリチウム吸蔵放出にかかる無機酸化物又はカルコゲナイトと非晶質網目形成剤のモル比を表し、0.25～5.0であり、 q はリチウム吸蔵放出にかかる無機酸化物又はカルコゲナイトとハロゲンとのモル比を表し、0～1である。) である該非晶質負極材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項8】 該軽金属塩が、リチウム塩を含有することを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項9】 該非水電解質の溶媒が、エチレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電容量を改良した非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 非水二次電池用負極材料としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、その樹枝状金属自体の活性が高く、発火する危険をはらんでいる。これに対して、最近、リチウムを吸蔵・放出することができる焼成炭素質材料を実用化するようになってきた。この炭素質材料の欠点は、それ自体が導電性があるので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出することになり、結局、樹枝状リチウム金属を析出してしまうことである。これを避けるために、正極活物質量を少なくして、過充電を防止する方法を採用するが、この方法では活物質物質の量が限定されるので、放電容量が制限されることになる。また、炭素質材料は比重が比較的小さいため、体積当りの容量が低いという二重の意味で放電容量が制限されてしまうことになる。一方、3～3.6V級の高放電電位を持つ非水二次電池を達成するものとして、負極材料にV、Si、B、Zr、Snなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物を用いることが提案されている(特開平5-174818、同6-60867、同6-275268、同6-325765、同6-338325、EP-615296)。これらV、Si、B、Zr、Snなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物は、ある種の正極と組み合わせることにより、3～3.6V級で放電容量の大きな非水二次電池を与え、またデンドライト発生がほとんどなくなる。これら炭素質材料や、V、Si、B、Zr、Snなどの酸化物、及び、それらの複合酸化物を負極材料とする非水二次電池は、高い放電容量と優れた室温サイクル特性を有するため、次世代のポータブル機器用電源として期待される電池であるが、40°C以上の作動温度ではサイクル特性が大幅に低下するという実用上の大きな問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の第一の課題は、高い放電電位を持ち、高容量の安全性に優れた非水二次電池を得ることである。本発明の第二の課題は、室温以上のサイクル特性が改良された非水二次電池を得ることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、正極活物質と負極材料と軽金属塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に関し、電極合剤に炭素とセラミックス複合材料(好ましくは、炭素と少なくとも一種の炭化物、ほう化物、酸化物、窒化物からなる複合材料)を含むことを特徴とする非水二次電池により達成された。

【0005】 本発明の非水二次電池の正・負極は、正極

合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活性質あるいは負極材料、炭素／セラミックス複合材料及びその他の導電剤、接着剤、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤、添加剤が用いられる。

【0006】本発明で用いられる炭素／セラミックス複合材料は、炭素と少なくとも一種の炭化物、ほう化物、酸化物、窒化物からなる複合材料である。

【0007】複合化に用いられる炭素材料としては、天然黒鉛（鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛などのグラファイト類、石油コークス、ピッチコークス、石炭、クレゾール樹脂焼成炭素、フラン樹脂焼成炭素、ポリアクリロニトリル繊維焼成炭素、気相成長黒鉛、気相成長炭素、メソフェーズピッチ焼成炭素、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類などが挙げられる。

【0008】炭素材料と複合化できる炭化物としては、ケイ素、コバルト、ジルコニウム、タングステン、ゲルマニウム、タンタル、チタン、鉄、ニオブ、ニッケル、バナジウム、ハフニウム及びモリブデンの各炭化物の少なくとも一種を挙げることが出来る。炭化物の化合物例は、 SiC 、 Co_3C 、 CoC_2 、 ZrC 、 W_2C 、 WC 、 TaC 、 TiC 、 Fe_3C 、 NbC 、 NiC 、 VC 、 V_2C_3 、 V_3C 、 B_4C 、 HfC 、 Mo_2C 、 MoC であり、これらを単独又は複合して用いることが出来る。炭素材料に複合化できるほう化物としては、ケイ素、ジルコニウム、タングステン、タンタル、チタン、ニオブ、ランタン及びモリブデンの各ほう化物の少なくとも一種を挙げることが出来る。ほう化物の化合物例は、 Si_2B 、 Si_3B 、 SiB_3 、 SiB_4 、 ZrB_2 、 WB 、 TaB_2 、 TiB_2 、 LaB_6 、 MoB であり、これらを単独又は複合して用いることが出来る。炭素材料に複合化できる酸化物としては、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム及びジルコニウムの各酸化物の少なくとも一種を挙げることが出来る。酸化物の化合物例は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 であり、これらを単独又は複合して用いることが出来る。炭素材料に複合化できる窒化物としては、ケイ素、コバルト、ジルコニウム、タングステン、ゲルマニウム、タンタル、チタン、鉄、ニオブ、ニッケル、バナジウム、ハフニウム、マンガン、錫、インジウム、ガリウム及びモリブデンの各窒化物の少なくとも一種を挙げることが出来る。窒化物の化合物例は、 Si_3N_4 、 Si_3N_5 、 Si_3N_6 、 Co_3N_4 、 Co_3N_5 、 ZrN 、 WN 、 WN_2 、 W_2N_3 、 Ge_3N_4 、 TaN_3N_4 、 Fe_3N_4 、 Fe_3N_5 、 Nb_3N_4 、 Ni_3N_4 、 VN 、 HfN 、 Mn_3N_4 、 Mn_2N_3 、 Mn_3N_5 、 SnN 、 InN 、 GaN 、 MoN 、 Mo_2N であり、これらを単独又は複合して用いることが出来る。

【0009】炭素とセラミックス複合材料を製造する方法としては、コーティング法、混練法、焼結法、混合磨碎法などがあり、複合化に使用するセラミックス材料の種類に応じて最適な製造方法が選択される。コーティング法としては、原料ガスの反応あるいは分解によりセラミック材料を生成し、炭素表面に析出させる「化学蒸着法（CVD）」、高温で炭素材料の表層部を酸化物と反応させて炭化物とする「転換法」が一般に行われる。混練法は、炭素材料とセラミックス粉末をタールピッチ、合成樹脂などのバインダーを必要に応じて加えて混練して焼成する。焼結法、混合磨碎法は、1000～2200°Cで常圧～200kg/cm²の条件で実施される。複合化に使用される炭素／セラミック複合材料中のセラミックスの割合は、5～50容量%の範囲であることが好ましく、5～30容量%の範囲であることが更に好ましく、10～20容量%の範囲であることが特に好ましい。本発明の炭素／セラミックス複合材料からなる導電剤の平均粒子サイズは、0.1～10μmであることが好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行なうことが好ましい。分級方法としては特に限定ではなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0010】本発明の炭素／セラミックス複合材料は、30 正極合剤のみならず負極合剤に添加することが出来るが、正極合剤への添加が好ましい。合剤への添加量は、1～30重量%が好ましく、特に1～10重量%が好ましく、1～5重量%が特に好ましく、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体などの導電剤と併用することができる。

【0011】非晶質負極材料には、軽金属イオンを吸蔵・放出できる化合物、軽金属、軽金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイト、金属錯体、有機高分子化合物などが用られる。好ましくは炭素質化合物及び非晶質無機酸化物である。非晶質無機酸化物の場合は他の負極材料と併用してもよい。負極材料として使用される炭素質化合物には、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長炭素、有機物の焼成された炭素などから選ばれる。この炭素質化合物には、わずかでも黒鉛構造を含んでいることが好ましい。例えば、天然黒鉛、石油コークス、ピッチコークス、石炭、クレゾール樹脂焼成炭素、フラン樹脂焼成炭素、ポリアクリロニトリル繊維焼成炭素、気相成長黒鉛、気相成長炭素、メソフェーズピッチ焼成炭素

などが挙げられる。また、炭素質化合物には、炭素以外にも、異種化合物、例えばB、P、N、Sなどを0~10重量%含んでもよいし、 SiC 、 B_2C を含んでもよい。又、無機カルコゲナイトとしては、例えば、 TiS_2 、 GeS_2 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 Pb_2S_3 、 Sb_2S_3 、 SnSiS_2 などを含む硫化物が好ましい。

【0012】本発明で用いられる該負極材料としては、 $\text{MZ} \cdot \text{pGO} \cdot \text{qX}$ （ここで、 MZ はリチウムイオンの吸蔵放出にかかる周期律表第13~15族の半金属元素、遷移金属の単独あるいはそれらの組合せからなる酸化物又はカルコゲナイトであり、 GO は安定な非晶質にするためのいわゆる非晶質網目形成剤、網目修飾剤であり、 X はフッ素である。 p はリチウム吸蔵放出にかかる無機酸化物又はカルコゲナイトとフッ素原子とのモル比を表し、0~1.0である。）があげられる。更に詳しくは、 MZ は電池の充放電反応時に、酸化還元反応を行うと同時にリチウムの吸蔵放出サイトを提供すると考えられる。充放電サイクルの安定化のためには、このリチウムの吸蔵放出サイトが媒体中に安定に分散していることが必要であり、 $\text{pGO} \cdot \text{qF}$ が吸蔵放出サイトの分散媒の役割を果していると考えられる。 MZ の化合物例としては、 SiO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 SnO_3 、 PbO 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_5 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 NiO 、 ZnO 、 NbO_2 、 MoO_3 、 WO_3 、 GeS_2 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 Pb_2S_3 、 Sb_2S_3 、 SnSiS_2 などを単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができ、更にこれらは、 Li_2SnO_3 、 Li_2GeO_3 など酸化リチウムとの複合酸化物であってもよい。 MZ としてより好ましくは、 SnO_2 、 SnO_3 、 SiO_2 、 GeO_2 であり、これらを単独又は複合して用いることが出来る。非晶質網目形成剤、網目修飾剤 GO は、 MZ と共に非晶質網目を形成するものであればよく、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 H_2BO_3 、 P_2O_5 などが挙げられ、単独で、あるいは2種以上を MZ と混合し、焼成して非晶質負極材料を得ることが出来る。網目修飾剤としては、 CaO 、 MgO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などがあり、これらを添加して焼成してもよい。更に、非晶質負極材料への F の導入も有効であり、例えば、 SnF_3 、 CaF_2 、 MgF_2 、 ZrF_4 などがあり、これらを添加して焼成してもよい。 p はリチウム吸蔵放出にかかる無機酸化物又はカルコゲナイト

と非晶質網目形成剤のモル比を表し、0.25~5.0であり、より好ましくは0.33~2.0である。 q はリチウム吸蔵放出にかかる無機酸化物又はカルコゲナイトとハロゲンとのモル比を表し、0~1である。

【0013】上記の化合物でより好ましい化合物は、一般式 $\text{SnO} \cdot \text{pGO}$ で表される化合物であり、例えば $\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO} \cdot 0.7\text{SiO}_2$ 、 $0.2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO} \cdot 0.4\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.3\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO} \cdot 0.3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{CaO} \cdot 0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.1\text{MgO} \cdot 0.3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.1\text{F}$ などが挙げられる。

【0014】本発明の負極材料は、電池組み込み時に非晶質であることが好ましい。ここで言う非晶質とは $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法で 2θ 値で 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0015】非晶質負極材料は、焼成法、溶液法いずれの方法でも合成する事ができる。焼成法の場合の条件としては、昇温速度は毎分 10°C 以上 2000°C 以下、焼成温度は 500°C 以上 1500°C 以下、焼成時間は1時間以上20時間以、降温速度は毎分 10°C 以上 10°C 以下が好ましい。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング（技報堂出版 1987）217頁記載のgun法、Hammer-Anvil法、slap法、ガスアトマイズ法、プラズマスプレー法、遠心急冷法、melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック（丸善 1991）172頁記載の单ローラー法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。

【0016】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法簡便法として焼成前後の粉体の重量差から算出できる。非晶質負極材料の平均粒子サイズは、0.1~60 μm が好ましい。所定の粒子サイズにするには、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや